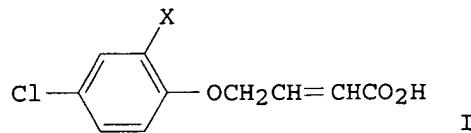


L6 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2003 ACS
 TI Phenoxycrotonate herbicidál compounds
 AN 1979:34995 CAPLUS
 DN 90:34995
 TI Phenoxycrotonate herbicidal compounds
 IN Sadohara, Hideo; Yamauchi, Sanji; Sugiyama, Hidetoshi; Takayama, Shuichi
 PA Kumiai Chemical Industry Co., Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 6 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI JP <u>53101527</u>	A2	19780905	JP 1977-16837	19770217
			JP 1977-16837	19770217

GI



AB Phenoxycrotonates I (X = Cl or Me) or their alkyl esters, salts, or amides are herbicides. Thus, 4-(2',4'-dichlorophenoxy)crotonic acid [17592-43-7] at 100 g/10 are completely killed Eleocharis acicularia, Cyperus serotinus, Sagittaria pygmaea, Scirpus juncoides, arrowhead, Echinochloa, Monochoria vaginalis, and Cyperus diformia infested in rice fields.

⑨日本国特許庁

⑩特許出願公開

公開特許公報

昭53—101527

⑪Int. Cl.²
A 01 N 9/24
A 01 N 9/20

識別記号

⑫日本分類
30 F 352
30 F 932

⑬内整理番号
6977—49
7349—49

⑭公開 昭和53年(1978)9月5日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮除草剤

⑯發明者 杉山秀敏
清水市北脇215

⑰特 願 昭52—16837

同 高山修一
清水市巴町1—4

⑱出 願 昭52(1977)2月17日

⑲發明者 佐土原英雄
静岡県小笠郡菊川町加茂3353
同 山内三治
静岡県小笠郡菊川町加茂1809

⑳出願人 クミアイ化学工業株式会社
東京都台東区池之端一丁目4番
26号

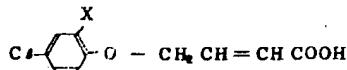
明細書

1. 発明の名称

除草剤

2. 特許請求の範囲

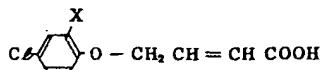
一般式



(但し、式中Xはクロルまたはメチルを示す。)にて表わされるフェノキシクロトン酸またはその炭素数1から2のアルキルエステル、その塩類若しくはそのアミドを有効成分として含有することを特徴とする除草剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は一般式



(但し、式中Xはクロルまたはメチルを示す。)にて表わされるフェノキシクロトン酸

またはその炭素数1から2のアルキルエステル、その塩類若しくはそのアミドを有効成分として含有することを特徴とする除草剤に関するものであり、その目的とするところは水面処理により広範囲の雑草を防除することにある。

即ち、上記一般式にて表わされる化合物は水田に発生するノビエ等の禾本科雑草、マツバヤ、ウリカワ、ホタルイ、ミズガヤツリクリゴウイ等の多年生雑草、ヘラオモダカ、コナギ、キカシグサ、アブノメ等の広葉雑草等広範囲の雑草に対して高い除草効果を示すものである。

特に本発明の特筆すべきことは近年我国で多発生している多年生雑草を10アール当たり10~100g、好ましくは20~50gの有効成分量を水田に処理することによつて多年生雑草を防除し得ることである。

從来、我国の水田では多年生雑草の防除薬剤としてフェノキ酢酸系の化合物、すなわち

作用操作等が報告されているが除草活性、特に水田に用いることは明らかにされておらず本発明者等が初めて見い出したものである。

上記一般式にて表わされる化合物は種々の反応で製造することができる。即ち、上記一般式で示されるフェニシクロトン酸のエステルは2,4-ジクロルフェノール又は2-メチル-4-クロルフェノールをアルカリ金属塩とするか若しくは塩基の存在下でアーハロゲンクロトン酸エステルとをベンゼン、キシレン、トルエン、ジオキサン、メタノール、プロパンノール、DMF、アセトン等の反応溶媒を使用して、反応温度0～100℃位の範囲で反応させれば収率良く得ることができ、得られた化合物を等量の苛性アルカリ、又は塩酸、硫酸等の触媒の存在下に加水分解すればフリーの酸を作ることができる。

このフリーの酸に苛性ソーダ、苛性カリ等のアルカリ金属、アンモニア、ジメチルアミン、イソブロピルアミン、エタノールアミン、

2,4-D、MCPまたはMCPB等を使用してきたが、これらの化合物は土壤吸着性が弱いことから水田の水が移動するにしたがつて薬剤も移動すること、残効性が8日位と短いこと、根部からの吸収により水稻に薬害を呈すること、偏水田での薬効、残効性が著しく劣り、薬害が甚だしいこと等の欠点がある。

一方、本発明で用いる上記一般式にて表わされる化合物は、土壤吸着性が強いことから田面水の移動による薬剤の移動がないこと、残効性が20日位と長いこと、水稻に対する薬害がないこと、偏水田でも有効であること等から実用的に優れたものである。

本発明で用いる上記一般式にて表わされる化合物の内、幾つかの化合物は Bull. Soc. chim. France 第470～473頁(1954年)、 Partie. Sci. 第1巻第132～137頁(1970年)及び J. Agr. Food Chem. 第16巻第5号第844～848頁(1968年)により開示され、それらには植物調節剤としての活性、

ジエタノールアミン、トリエタノール等のアミンを作用させれば塩類を得ることができ、またアミドを得るにはフリーの酸に三塩化磷五塩化磷等の構ハロゲン化物、チオニールハライド等を作用させて酸ハライドを作り、これにアンモニアを反応させれば収率良く得ることができる。

次に本発明で用いる上記一般式中に示される代表的な化合物の製造例を示す。

製造例1 4-(2'-メチル-4'-クロルフェノキシ)クロトン酸エチルエステルの製造

無水エタノール150mlに金属ナトリウム4.0g(0.2原子)を溶解し、これに2-メチル-4-クロルフェノール28.6g(0.2モル)を加え、この溶液中にアーブロムクロトン酸エチルエステル35.8g(0.2モル)を20～25℃で滴下する。添加後同温度で1時間、55～60℃に加熱して2時間攪拌し、冷却後折出した臭化ソーダを除去後減圧濃縮し、

残渣を真空蒸留し沸点120～125℃/0.04mmHgを示す無色透明液体4.5g(収率88.4%)を得た。

製造例2 4-(2'-メチル-4'-クロルフェノキシ)クロトン酸の製造

製造例1と同様にして得た4-(2'-メチル-4'-クロルフェノキシ)クロトン酸エチルエステルを水100mlおよび苛性ソーダ8.0g(0.2モル)と共に30分間加熱すると均一な溶液となる。これを放冷却し、濃塩酸で酸性にすると無色の結晶が折出する。これを汎集し、水洗後エタールより再結晶し融点175℃(昇華性)の無色プリズム状結晶3.8g(収率94.8%)を得た。

IR (KBr cm^{-1} : 3100～2300(d) (-C=O-),
 $1690(-\text{C}=\text{O}-)$, $1650(-\text{C}=\text{C}-)$,
 $1240(-\text{O}-)$).

製造例 3 4-(2'-メチル-4'-クロルフェノキシ)クロトン酸ソーダ塩の製造

製造例 2 と同様にして製造した 2.2.7 g (0.1 モル) の 4-(2'-メチル-4'-クロルフェノキシ)クロトン酸を苛性ソーダ 4 g (0.1 モル) を含む 10% の水溶液に溶解し、減圧下で水を留去する。残渣をエタノール・ベンゼンの混合溶液で再結晶し融点 210°C (分解) の白色結晶 2.3 g (収率 92.4%)を得た。

IR (cm^{-1}): KBr_{max} : 1565 (-C=O), 1665 (C=C-), 1245 (-O-)。

製造例 4 4-(2'-メチル-4'-クロルフェノキシ)クロトン酸アミドの製造

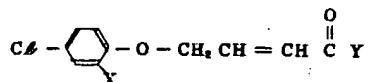
製造例 2 で製造した 4-(2'-メチル-4'-クロルフェノキシ)クロトン酸とチオニールクロライドとから製造した 4-(2'-メチル-4'-クロルフェノキシ)クロトン酸クロライド 2.45 g (0.1 モル) を 2.0 mL の濃アンモニ

特開昭53-101527(3)
ア水中に 0 ~ 5°C で 1 時間を要して滴下し、室温で 1 時間攪拌後折出する結晶を汎集、水洗し、乾燥後、ベンゼンとエタノールとの混合溶液で再結晶し融点 146 ~ 148°C を示す淡黄色ブリズム状結晶 2.01 g (収率 88.9%)を得た。

IR (cm^{-1}): KBr_{max} : 3350 (-NH-), 1670 (-C=C-), 1640 (-C=O), 1250 (-O-)。

このようにして得られる代表的な化合物を第 1 表に例示する。なお、化合物番号は以後の記載において参照される。

第 1 表



化合物番号	X	Y	m.p. (b.p. if applicable)	n_{D}^{20}	外観
1	C ₆	OH	191-192	-	白色ブリズム状結晶
2	C ₆	ONa	247 (分解)	-	白色ブリズム状結晶
3	C ₆	OCH ₃	(122-126/0.06)	154.59	無色透明液体
4	C ₆	OC ₂ H ₅	50~51.5(142-146/0.035)	-	淡黄色ブリズム状結晶
5	C ₆	OH-NH(CH ₃) ₂	-	146.70	赤褐色液体
6	C ₆	NH ₂	115-117	-	淡黄色ブリズム状結晶
7	C ₆	CH ₃	175	-	無色ブリズム状結晶
8	C ₆	ONa	210 (分解)	-	白色ブリズム状結晶
9	C ₆	CH ₃	(112-117/0.02)	152.58	淡黄色液体
10	C ₆	OCH ₃	53~54(120-125/0.04)	-	無色針状結晶
11	C ₆	OC ₂ H ₅	-	147.39	淡褐色ブリズム状結晶
12	C ₆	OH-NH(CH ₃) ₂	-	-	淡黄色ブリズム状結晶
13	C ₆	NH ₂	146-148	-	

本発明の除草剤はこれら有効成分に担体、稀釈剤、界面活性剤、補助剤等を配合して、粉剤、水和剤、乳剤、微粒剤もしくは粒剤に製剤して適当な濃度に稀釈して散布するか又は直接施用する。

次に実施例を挙げるが、本発明は実施例の範囲に限定されるものではない。

実施例 1 粉 剤

化合物(1) 4%、珪藻土 5% およびクレ-91 % を均一に混合粉碎して粉剤とする。

実施例 2 水和剤

化合物(2) 5.0%、珪藻土 4.5%、ジナフチルメタンジスルホン酸のソーダ塩 2% およびリグニンスルホン酸のソーダ塩 3% を均一に混合粉剤して水和剤とする。

実施例 3 乳 剤

化合物(3) 3.0%、シクロヘキサン 2.0%、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル 1.1%、アルキルベンゼンスルホン酸のカルシウム塩 4% およびメチルナフタレン 3.5% を均

一に溶解して乳剤とする。

実施例4 微粒剤

60～250メッシュの海砂にポリエチレングリコール4%を添加して激しく混合し、ポリエチレングリコールを海砂の表面に均一に付着させ、この混合物94%に化合物(4)70%とクレ-30%の混合粉末6%を加えて激しく混合して微粒剤とする。

実施例5 粒 剂

化合物(6)5%、ラウリルアルコール硫酸エステルのソーダ塩2%、リグニンスルホン酸のソーダ塩5%、カルボキシメチセルロース2%およびクレ-86%を均一に混合粉碎し、この混合物に対して水20%を加えて練合させ、押出式造粒機で14～32メッシュの粒状に加工後乾燥して粒剤とする。

次に本発明で用いる化合物の除草効果を試験例によつて説明する。

試験例1 水田雑草に対するポット試験

1/5000×タグネルポットに水田土壤を充填し、

特開昭53-101527(4)
代播種後、ノビエ、コナギ、タマガヤツリ、ホタルイの種子をポット当たり各10粒播種し、マツバイ、ミグガヤツリ、ウリカワ、クログワイの地下茎および塊茎をポット当たり各3個、1～2cmの深さに埋めた。同時に、2葉期の水稻（品種：金南風）をポット当たり4本移植した後、ポットを3cmの湛水状態とした。翌日、実施例2に準じて調製した水和剤の所定量を水面に均一に処理した。処理20日後に雑草抑制効果および薬害について調査した。その結果を表2に示す。なお、除草効果及び薬害の結果は次のような指數で表わした。

5；完全な抑制

4；80%の抑制

3；60%の・

2；40%の・

1；20%の・

0；影響なし

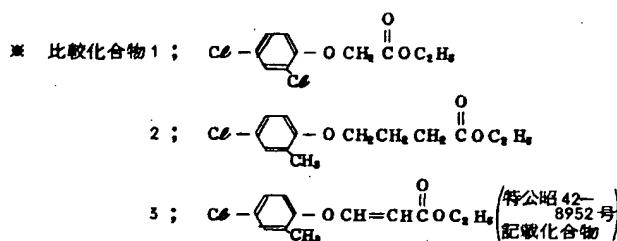
表 2

供試化合物	有効成分量 (g/10L)	雑草抑制効果							水稻の薬害
		マツバイ	ミズガヤツリ	ウリカワ	ホタルイ	クログワイ	ノビエ	コナギ	
化合物 1	100	5	5	5	5	5	5	5	0
	50	5	5	5	5	45	5	5	0
	25	5	5	5	5	4	5	5	0
化合物 2	100	5	5	5	5	5	5	5	0
	50	5	5	5	5	5	5	5	0
	25	5	5	5	5	45	5	5	0
化合物 3	100	5	5	5	5	5	5	5	0
	50	5	5	5	5	5	5	5	0
	25	5	5	5	5	45	5	5	0
化合物 4	100	5	5	5	5	5	5	5	0
	50	5	5	5	5	5	5	5	0
	25	5	5	5	5	45	5	5	0

供試化合物	有効成分量 (g/10L)	雑草抑制効果							水稻の薬害
		マツバイ	ミズガヤツリ	ウリカワ	ホタルイ	クログワイ	ノビエ	タマガヤツリ	
化合物 5	100	5	5	5	5	5	5	5	0
	50	5	5	5	5	5	5	5	0
	25	5	5	5	5	5	45	5	0
化合物 6	100	5	5	5	5	5	5	5	0
	50	5	5	5	5	5	5	5	0
	25	5	5	5	5	5	45	5	0
化合物 7	100	5	5	5	5	5	5	5	0
	50	5	5	5	5	5	5	5	0
	25	5	5	5	5	5	45	5	0
化合物 8	100	5	5	5	5	5	5	5	0
	50	5	5	5	5	5	5	5	0
	25	5	5	5	5	5	45	5	0
化合物 9	100	5	5	5	5	5	5	5	0
	50	5	5	5	5	5	5	5	0
	25	5	5	5	5	5	45	5	0

特開昭53-101527(5)

供試化合物	有効成分量 (g/100ml)	雑草抑制効果							水稻の葉害
		マツバゴヤヅリ	ミズガヤヅリ	ウリカワ	ホタルイ	クログワイ	ノビエ	コナギ	
化合物 10	100	5	5	5	5	5	5	5	0
	50	5	5	5	5	5	5	5	0
	25	5	5	5	5	5	4.5	5	0
化合物 11	100	5	5	5	5	5	5	5	0
	50	5	5	5	5	5	5	5	0
	25	5	5	5	5	5	4.5	5	0
化合物 12	100	5	5	5	5	5	5	5	0
	50	5	5	5	5	5	5	5	0
	25	5	5	5	5	5	4.5	5	0
化合物 13	100	5	5	5	5	5	5	5	0
	50	5	5	5	5	5	5	5	0
	25	5	5	5	5	5	4.5	5	0
比較化合物 1	100	5	5	5	5	5	5	5	2
	50	5	5	5	5	5	4.5	5	1
	25	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4	5	0.5



試驗例 2 移動性試驗

径10cm、長さ20cmの塩化ビニール製の円筒に、水田土壤（埴壤土）を均一につめたのち、円筒を縦状にし、水深3cmの湛水状態にし、実施例2に準じて調製した水和剤の所定量を水面に均一に処理した。翌日、円筒の底部より20cm/1日の速度で落水させたのち、土柱を円筒上部より1cmごとに切り取り、径9cmのシャーレに入れた。各シャーレにノビエの種子をシャーレ当たり10粒播種し、育成させ、薬剤の移動程度をみた。播種15日後にノビエの生育抑制効果を調査した。その結果を表3に示す。

表 3

* 比較化合物番号は試験例 1 と同じ。

試験例 3 残効性試験

1000cm²の塩化ビニール製の容器に、水田土壌（埴壌土）を充填し、代播後、水深3cmに湛水し、実施例2に準じて調製した水和剤の所定量を水面に均一に処理した。薬剤処理後、5日おきにコナギの種子を各容器に10粒播種し、その生育抑制程度により各薬剤の残効性をみた。播種、20日後にコナギの生育抑制効果を調査した。その結果を表4に示す。

なお、結果は試験例1と同様の指數で表わす。

表 4 特開昭53-101527(6)

供試化合物	有効成分量 (g/10L)	コナギに対する生育抑制効果									
		5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
化合物 1	5.0	5	5	45	45	4	4	3	2	1	0
" 2	"	5	5	45	45	4	4	5	2	1	0
" 3	"	5	5	45	45	4	4	3	2	1	0
" 4	"	5	5	45	45	4	4	5	2	1	0
" 5	"	5	5	45	45	4	4	3	2	1	0
" 6	"	5	5	45	45	4	4	3	2	1	0
" 7	"	5	5	45	45	4	4	3	2	1	0
" 8	"	5	5	45	45	4	4	3	2	1	0
" 9	"	5	5	45	45	4	4	3	2	1	0
" 10	"	5	5	45	45	4	4	3	2	1	0
" 11	"	5	5	45	45	4	4	3	2	1	0
" 12	"	5	5	45	45	4	4	3	2	1	0
" 13	"	5	5	45	45	4	4	3	2	1	0
比較化合物※1	"	5	5	4	3	1	0	0	0	0	0
" 2	"	5	5	4	3	1	0	0	0	0	0
" 3	"	5	5	4	3	1	0	0	0	0	0
無處理	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

※ 比較化合物番号は試験例1と同じ。

特許出願人 クミアイ化学工業株式会社
代表者 菊池 裕治